



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-009337

(43)Date of publication of application : 19.01.1993

(51)Int.Cl.

C08L 9/02

C08L 51/04

C08L 51/06

(21)Application number : 03-033148

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 27.02.1991

(72)Inventor : FURUKI NOBORU
MIZUSHIMA KIYOSHI

(54) RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a rubber composition excellent in heat resistance and cold resistance.
CONSTITUTION: 95-60wt.% hydrogenated acrylonitrile-butadiene copolymer is blended with 5-40wt.% maleic anhydride-modified polyolefin. Thereby cold resistance and heat resistance of a rubber can be improved without deteriorating physical properties of the hydrogenated nitrile rubber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.07.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-9337

(43)公開日 平成5年(1993)1月19日

| (51)IntCl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|-------------------------|-------|----------|----|--------|
| C 0 8 L 9/02 | L B G | 8016-4 J | | |
| 51/04 | L K Y | 7142-4 J | | |
| 51/06 | L L E | 7142-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

| | | | |
|----------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平3-33148 | (71)出願人 | 000005968 三変化成株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 |
| (22)出願日 | 平成3年(1991)2月27日 | (72)発明者 | 古木 登 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 変化成株式会社総合研究所内 |
| | | (72)発明者 | 水島 清 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 変化成株式会社総合研究所内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 長谷川 一 (外1名) |

(54)【発明の名称】 ゴム組成物

(57)【要約】

【目的】 耐熱性及び耐寒性に優れたゴム組成物を得る。

【構成】 水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体95～60重量%に対し、無水マレイン酸変性ポリオレフィン5～40重量%を配合する。

【効果】 水素化ニトリルゴムの物性を低下させることなく耐寒性及び耐熱性を向上しうる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 共役ジエン45～80重量%および不飽和ニトリル20～55重量%から成るゴム成分100重量%に対し、ジエンおよびニトリルと共重合可能なモノマー0～10重量%を共重合させて得られた多元系共重合体の炭素-炭素二重結合部分が少なくとも70%以上水素化されたゴム成分95～60重量%と、

(B) 無水マレイン酸変性ポリオレフィン5～40重量%

から成るゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性および耐寒性の改良された水素化ニトリルゴム組成物に関し、工業用ゴム部品、特に自動車用ゴム部品として好適なものである。

【0002】

【従来の技術】アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム（以下NBRと略す）は、耐油性ゴムとして広く用いられているが、一般に耐熱性、耐候性が劣っており、これの改質方法としてNBR中の炭素-炭素二重結合を水素化することにより、耐油性を損なわずに耐熱性、耐候性を向上させた水素化ニトリルゴムが開発され、主に自動車用ゴム部品として採用されつつある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の水素化ニトリルゴムは、これまで自動車用ゴム部品として使用されてきたNBRやクロロプレンゴム等と比べて耐寒性の点で劣っている。水素化ニトリルゴムの耐寒性を改良する手段としては、NBRからの類推で、アクリロニトリル含有量を減少させればよいはずであるが、水素化ニトリルゴムは、アクリロニトリル含有量をおよそ30%以下まで減少させても、耐寒性はほとんど改良されない。一方、耐寒性を改良するもう一つの手段として、耐寒性の良い他のポリマーをブレンドすることが考えられるが、水素化ニトリルゴムとの相溶性が良く、かつ耐寒性の良いポリマーは従来見出されておらず、ブレンドによるゴム物性の低下が顕著であった。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らはこれら従来の課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、水素化ニトリルゴムに、無水マレイン酸変性ポリオレフィンを一定量ブレンドすることによって、水素化ニトリルゴムの物性を低下させることなく耐寒性を改良し、さらに驚くべきことに耐熱性を向上させることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明の目的は、耐熱性および耐熱性を改善した新規な水素化ニトリルゴム組成物を提供することにある。

【0005】そして、その目的は、(A) 共役ジエン45～80重量%および不飽和ニトリル20～55重量%

から成るゴム成分100重量%に対し、ジエンおよびニトリルと共重合可能なモノマー0～10重量%を共重合させて得られた多元系共重合体の炭素-炭素二重結合部分が少なくとも70%以上水素化されたゴム成分95～60重量%と、(B) 無水マレイン酸変性ポリオレフィン5～40重量%から成るゴム組成物によって容易に達成される。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の(A)成分に用いられる共役ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン等が例示できるが、ブタジエンが好ましい。不飽和ニトリルとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が例示できるが、アクリロニトリルが好ましい。共役ジエンおよび不飽和ニトリルの量は、共役ジエン45～80重量%および、不飽和ニトリル20～55重量%であって、更に好ましくは共役ジエン50～70重量%および、不飽和ニトリル30～50重量%である。

【0007】不飽和ニトリルが余りに過大量であると、本発明のゴム組成物の耐寒性が不十分となり、また余りに過小量であると耐油性が不十分となるので上記2成分の割合は、これら諸特性のバランス上、好適な範囲として選択される。本発明の(A)成分では、上記2成分の100重量%に対し、ジエンおよびニトリルと共重合可能なモノマー0～10重量%を共重合させて多元系共重合体を得るが、共重合させるモノマーが10重量%を越えると、本発明のゴム組成物が引張特性が低下するので好ましくない。該モノマーの種類に特に制限はないが、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸や、それらのアルキルエステルであるメチルメタクリレートなどの共重合可能なモノマー、ジビニルベンゼンなどの、二官能性の共重合可能なモノマー、N-(4-アニリノフェニル)メタクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)マレインイミドなどの分子内にアニリノフェニル骨格を持つ共重合可能なモノマー等が例示される。

【0008】本発明の(A)成分の、ジエン、ニトリルおよびそれらと共重合可能なモノマーからなる多元系共重合体の、重合法については特に制限はなく、例えば通常公知の乳化重合法で容易に重合可能である。

【0009】次に本発明の(A)成分では、この多元系共重合体の、炭素-炭素二重結合部分を少なくとも70%以上水素化する。かかる水素化処理は本発明のゴム組成物を形成するニトリル基を保持したまま共役ジエンの炭素-炭素二重結合部分を選択的に水素化するものであって、米国特許第3700637号明細書、特公昭45-39275号公報、特開昭50-71681号公報、あるいは特開昭64-45404号公報等に開示された通常公知の方法によって行なわれる。なお、炭素-炭素二重結合部分の水素化率は70%以上であることが必要であり、好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上である。水素化率が70%未満であると得られたゴ

ム組成物の耐熱性、耐候性が低下するので好ましくない。

【0010】本発明のゴム組成物は、上記水素化ニトリルゴム成分（（A）成分）95～60重量%好ましくは90～70重量%と、無水マレイン酸変性ポリオレフィン（（B）成分）5～40重量%、好ましくは10～30重量%から成るものである。（A）成分の水素化ニトリルゴム成分の量が余りに過大であると耐寒性の改良効果が無く、余りに過小であると耐油性の低下傾向が顕著となるので好ましくない。（B）成分の無水マレイン酸変性ポリオレフィンの種類および製造方法に特に制限は無く、通常ナイロン樹脂の改質用に用いられる市販品の中から適宜選択しても良いし、必要であればポリオフィンと無水マレイン酸を通常公知の方法で反応させて合成しても良い。

【0011】（A）成分と（B）成分のブレンド方法にも特に制限は無く、両者が可溶性溶媒に溶解して混合した後溶媒を除去してゴム組成物を得ることも出来るし、通常ゴム工業で用いられるロールやミキサーを用いて混合しても良い。本発明のゴム組成物は、通常ゴム工業で用いられるように、該ゴム組成物に過酸化物質または硫黄系加硫剤および必要に応じてカーボンブラック等の充填剤、可塑剤、老化防止剤等の、通常ゴム工業で用いられる添加物を配合し、従来の方法に従いバンバリーミキサーやロール等の混練機により混合し、加熱プレス等の手段を用いて成型、加硫することによって、ゴム製品として使用できる。

【0012】この際に使用する加硫剤としては、通常本発明のゴム組成物中の（B）成分には炭素-炭素二重結合がほとんど存在しないことから、過酸化物質が好ましい。なお、上記混練作業の際、加硫剤や充填剤を混合するときに、それらと同時に本発明のゴム組成物中の（A）成分と（B）成分を混合することも差し支えない。以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、下記の実施例に限定されるものではない。

【0013】

【実施例】

実施例1～7および比較例1～11

ブタジエン-アクリロニトリルから成る二元共重合体および、ブタジエン-アクリロニトリル-（N-（4-アニリノフェニル）マレインイミド）から成る三元共重合体を、乳化重合法によって調製した。

【0014】つぎにこれらの重合体を特開昭64-45404号公報に開示された方法によって水素化した。すなわち、これらの重合体をアセトンに溶解した後、水素化触媒としてジクロロトリストリフェニルホスフィン、トリエチルアミンを添加して、オートクレーブ中で水素ガスを100kg/cm²装入し、温度145℃にて水素化反応を行なった。触媒の添加量および反

応時間は、所望の水素化率が得られる条件になるように適宜決定した。水素化後の反応液から溶媒を除去して水素化ニトリルゴムを得た。これらのゴムはニトリル基の還元は認められず、炭素-炭素二重結合のみが各々90%以上水素化されていた。得られた水素化ニトリルゴムの組成および水素化率、ムーニー粘度を表-1に示す。ここで、水素化率はJIS K-0070の記載のヨウ素価法、ムーニー粘度はJIS K-6384に従い測定した。

【0015】本発明のゴム組成物における、無水マレイン酸変性ポリオレフィンとしては、三菱化成株式会社製“AP733T”を使用した。比較のために、無水マレイン酸で変性していないポリオレフィンとして三井石油化学株式会社製“タフマーP0280”を、エチレンプロピレンゴムとして日本合成ゴム株式会社製“EP-27”をそれぞれ用いた。上記水素化ニトリルゴムと、無水マレイン酸変性ポリオレフィン等を、表-2に示す割合でブレンドしたゴム組成物100重量部に対し、表-3に示す重比の配合物を、バンバリーミキサーにて混練した。得られた配合物を160℃、50分の条件でプレス加硫し、150℃、2時間の条件で二次加硫を行なって試験用加硫物を作成して、表-4～6にこれらの物性測定結果を示した。

【0016】物性測定は以下の方法に従った。

- 1) 配合物のムーニー粘度：JIS K-6300
- 2) 引張試験：JIS K-6301
- 3) かたさ：JIS K-6301
- 4) 圧縮永久歪：JIS K-6301（70℃、22時間）
- 5) 低温特性（低温衝撃脆化温度）：JIS K-6301
- 6) 耐熱性：JIS K-6301（ギアオープン130℃、168時間）
- 7) 耐油性：JIS K-6301（JIS #3オイル135℃、168時間）

【0017】表-4に示すように、本発明による実施例1～3は、比較例1に比べ、耐寒性（低温衝撃脆化温度）、耐熱性（伸び変化率）が優れる。比較例2は、耐寒性は優れるものの、耐油性（伸び変化率）が劣る。比較例3は、同じ配合量の実施例2に対し、耐熱性が劣る。表-5に示すように、本発明による実施例4、5は、比較例4に比べ、耐寒性、耐熱性が優れる。比較例5は、耐寒性は優れるものの、耐油性が劣る。比較例6は、同じ配合量の実施例5に対し、耐熱性が劣る。

【0018】表-6に示すように、本発明による実施例6は、比較例7に比べ、耐寒性、耐熱性が優れる。比較例8は、耐寒性は優れるものの、耐油性が劣る。表-7に示すように、本発明による実施例7は、比較例9に比べ、耐寒性、耐熱性が優れる。比較例10は、耐寒性は優れるものの、耐油性が劣る。比較例11は、同じ配合

量の実施例7に対し、耐熱性が劣る。

* 化ニトリルゴムに較べ、耐寒性および耐熱性が特に改良される。

【0019】

【発明の効果】本発明によるゴム組成物は、従来の水素* 【表1】

【表1】 水素化ニトリルゴムの組成と水素化率、ムーニー粘度

| 組成 | 水素化ニトリルゴム | 水素化ニトリルゴムA | 水素化ニトリルゴムB | 水素化ニトリルゴムC | 水素化ニトリルゴムD |
|-------------------------------|-----------|------------|------------|------------|------------|
| フタジエン (重量%) | | 4.5 | 5.1 | 5.4 | 3 |
| アクリロニトリル (重量%) | | 44 | 36 | 32 | 40 |
| 水素化されたフタジエン (重量%) | | 51.5 | 58.9 | 62.6 | 56 |
| N-(4-アニリノフェニル)マレインイミド (重量%) | | | | | 1 |
| 水素化率 (%) | | 92 | 92 | 92 | 95 |
| ムーニー粘度 (ML ₁₊₁₀₀) | | 72 | 75 | 66 | 90 |

【表2】

【表3】

【表-2】 ゴム組成物の組成

| 重合体 | 比較例1 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 実施例4 | 実施例5 | 比較例5 | 比較例6 |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 水素化ニトリルゴムA (重量%) | 100 | 90 | 80 | 70 | 50 | 80 | | | | | |
| 水素化ニトリルゴムB (重量%) | | | | | | | 100 | 80 | 70 | 50 | 70 |
| *AP733T* (重量%) | | 10 | 20 | 30 | 50 | | | 20 | 30 | 50 | |
| *EP-27* (重量%) | | | | | | 20 | | | | | |
| *タフマーPO280* (重量%) | | | | | | | | | | | 30 |

(5)

特開平5-9337

8

| 重合体 | 比較例7 | 実施例6 | 比較例8 | 比較例9 | 実施例7 | 比較例10 | 比較例11 |
|-------------------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| 水素化ニトリルゴムA (重量%) | 100 | 70 | 50 | | | | |
| 水素化ニトリルゴムB (重量%) | | | | 100 | 70 | 50 | 70 |
| *AP733T* (重量%) | | 30 | 50 | | 30 | 50 | |
| *タフマーPO280* (重量%) | | | | | | | 30 |

【表-3】 混練配合処方

| 配合剤 | 配合量(重量部) |
|----------------------|----------|
| ゴム組成物 | 100 |
| カーボンブラック(FEF)* | 40 |
| ステアリン酸 | 1 |
| 酸化亜鉛 | 5 |
| ジクミルパーオキサイド(純度40%)** | 8 |

* 三菱化成株式会社製 "ダイアブラックE"

** 日本油脂株式会社製 "パークミルD40"

【表4】

【表-4】

| | 比較例1 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例2 | 比較例3 |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 水素化ニトリルゴムA (重量%) | 100 | 90 | 80 | 70 | 50 | 80 |
| "AP733T" (重量%) | | 10 | 20 | 30 | 50 | |
| "EP-27" (重量%) | | | | | | 20 |
| 配合物のムーニー粘度 (ML1+, 130℃) | 61 | 66 | 71 | 76 | 89 | 64 |
| 引張特性 | | | | | | |
| 100%モジュラス (kgf/cm ²) | 60 | 67 | 72 | 76 | 73 | 63 |
| 引張強度 (kgf/cm ²) | 269 | 260 | 228 | 220 | 223 | 247 |
| 伸び (%) | 290 | 300 | 260 | 255 | 270 | 275 |
| かたさ (JIS-A) | 76 | 77 | 78 | 79 | 81 | 76 |
| 圧縮永久歪 (%) | 12 | 13 | 13 | 13 | 14 | 9 |
| 低温衝撃脆化温度 (℃) | -44 | -45 | -48 | -53 | -62 | -48 |
| 耐熱性 伸び変化率 (%) | -31 | -30 | -14 | -20 | -20 | -27 |
| 耐油性 伸び変化率 (%) | -14 | -15 | -4 | -16 | -35 | -26 |
| 総合評価 | △ | ○ | ◎ | ○ | × | × |

【表5】

【表-5】

| | 比較例4 | 実施例4 | 実施例5 | 比較例5 | 比較例6 |
|--|------|------|------|------|------|
| 水素化ニトリルゴムB (重量%) | 100 | 80 | 70 | 50 | 70 |
| "AP733T" (重量%) | | 20 | 30 | 50 | |
| "タフマーPO280" (重量%) | | | | | 30 |
| 配合物のムーニー粘度 (ML ₁₊₁ , 130℃) | 68 | 78 | 82 | 93 | 47 |
| 引張特性 | | | | | |
| 100%モジュラス (kgf/cm ²) | 61 | 69 | 71 | 71 | 75 |
| 引張強度 (kgf/cm ²) | 259 | 227 | 205 | 210 | 230 |
| 伸び (%) | 260 | 255 | 240 | 255 | 250 |
| かたさ (JIS-A) | 75 | 77 | 80 | 81 | 80 |
| 圧縮永久歪 (%) | 8 | 11 | 11 | 13 | 11 |
| 低温衝撃脆化温度 (℃) | -53 | -54 | -61 | -68 | -55 |
| 耐熱性 伸び変化率 (%) | -21 | -16 | -2 | -14 | -14 |
| 耐油性 伸び変化率 (%) | -15 | -20 | -17 | -43 | -30 |
| 総合評価 | △ | ○ | ◎ | × | × |

【表6】

【表-6】

| | 比較例 7 | 実施例 6 | 比較例 8 |
|--|-------|-------|-------|
| 水素化ニトリルゴム C (重量%) | 100 | 70 | 50 |
| "AP733T" (重量%) | | 30 | 50 |
| 配合物のムーニー粘度 (ML ₁₊₁ , 130 °C) | 62 | 80 | 94 |
| 引張特性 | | | |
| 100%モジュラス (kgf/cm ²) | 42 | 58 | 71 |
| 引張強度 (kgf/cm ²) | 270 | 215 | 206 |
| 伸び (%) | 350 | 290 | 255 |
| かたさ (JIS-A) | 73 | 78 | 81 |
| 圧縮永久歪 (%) | 15 | 16 | 15 |
| 低温衝撃脆化温度 (°C) | -57 | -61 | -68 |
| 耐熱性 伸び変化率 (%) | -17 | -5 | -8 |
| 耐油性 伸び変化率 (%) | -10 | -33 | -45 |
| 総合評価 | △ | ○ | × |

【表7】

【表-7】

| | 比較例9 | 実施例7 | 比較例10 | 比較例11 |
|--|------|------|-------|-------|
| 水素化ニトリルゴムD (重量%) | 100 | 70 | 50 | 70 |
| “AP733T” (重量%) | | 30 | 50 | |
| “タフマーPO280” (重量%) | | | | 30 |
| 配合物のムーニー粘度 (ML ₁₊₄ 130℃) | 86 | 97 | 104 | 51 |
| 引張特性 | | | | |
| 100%モジュラス (kgf/cm ²) | 40 | 54 | 56 | 52 |
| 引張強度 (kgf/cm ²) | 294 | 230 | 200 | 196 |
| 伸び (%) | 485 | 415 | 360 | 415 |
| かたさ (JIS-A) | 75 | 79 | 81 | 80 |
| 圧縮永久歪 (%) | 23 | 23 | 24 | 25 |
| 低温衝撃脆化温度 (℃) | -52 | -57 | -61 | -48 |
| 耐熱性 伸び変化率 (%) | -17 | -8 | -3 | -15 |
| 耐油性 伸び変化率 (%) | -2 | -28 | -48 | -33 |
| 総合評価 | △ | ○ | × | × |